

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-507821

(43) 公表日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 J 7/02	J K P	6904-4 J	
B 2 9 C 65/50		7639-4 F	
B 3 2 B 27/34		9349-4 F	
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J	
C 0 9 J 7/02	J H R	6904-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-521028
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)2月14日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)6月30日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 4 / 0 1 6 8 2
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 2 1 7 4 4
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)9月29日
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 0 3 2 , 0 3 3
 (32) 優先日 1993年3月16日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
 D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M
 C , N L , P T , S E) , A U , C A , J P , K R

(71) 出願人 オクシデンタル ケミカル コーポレイシ
 ョン
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14302
 ナイアガラ フォールズ レインボウ
 ブールヴァード サウス 360 パテント
 デパートメント
 (71) 出願人 ローゼンフェルド ジェロルド シー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14228
 アムハースト ウィローグリーン ドラ
 イヴ 18
 (74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3層ポリイミドシロキサン接着テープ

(57) 【要約】

2つの十分にイミド化した熱可塑性ポリイミドシロキサ
 ン接着剤層に挟まれたキャリアフィルムを含む接着テー
 プを提供する。該テープは、十分にイミド化した熱可塑
 性ポリイミドシロキサン接着剤の溶媒による溶液を形成
 し、該溶液をキャリアフィルムの両面に塗布し、該溶媒
 を蒸発させることにより製造する。

【特許請求の範囲】

1. 2つの十分にイミド化した熱可塑性ポリイミドシロキサン接着剤層に挟まれたキャリアフィルムを含む接着テープ。

2. 前記キャリアフィルムが、ポリイミド、ポリイミドシロキサン、ポリエチレンテレフタレート、及びポリアミドから選ばれる、請求項1記載の接着テープ。

3. 前記キャリアフィルムがポリイミドである、請求項1記載の接着テープ。

4. 前記キャリアフィルムが約13～約250 μ m (0.5～10ミル)の厚さである、請求項1記載の接着テープ。

5. 前記ポリイミドシロキサン接着剤層が、芳香族二無水物、非シロキサン含有ジアミン、及びシロキサン含有ジアミンの反応生成物を含む、請求項1記載の接着テープ。

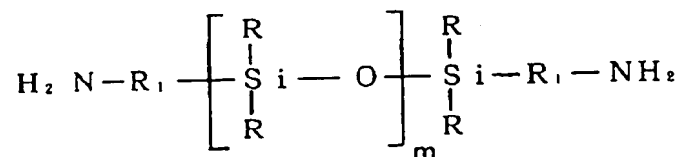
6. 前記シロキサンジアミンが前記ポリイミドシロキサンを約1～約70重量%含む、請求項5記載の接着テープ。

7. 前記芳香族二無水物が、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビフェニル二無水物、6FDA、ピロメリット酸二無水物、及びそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項5記載の接着テープ。

8. 前記芳香族二無水物がオキシジフタル酸二無水物である、請求項7記載の接着テープ。

9. 前記芳香族ジアミンが、トルエンジアミン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、及び2,2-ビス-(4-[4-アミノフェノキシ]フェニル)プロパンからなる群から選ばれる、請求項5記載の接着テープ。

10. 前記シロキサンジアミンが次の一般式で表される、請求項5記載の接着テープ。



(式中、Rは一価の基、R₁は二価の基であって、R及びR₁は置換又は未置換の炭素原子1-12個の脂肪族基及び置換又は未置換の炭素原子6-10個の芳香族

基から各々独立に選ばれ、 $m=1\sim 200$ である。)

11. 前記芳香族二無水物がオキシジフタル酸二無水物であり、前記非シロキサン含有ジアミンが1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンであり、前記シロキサンジアミンの一般式中の m が9であり、溶媒がN-メチルピロリジノンである、請求項10記載の接着テープ。

12. 次の各工程を含む、接着テープの製造方法。

A. 十分にイミド化したポリイミドシロキサンの溶媒による溶液を形成する工程；

B. 該溶液をキャリアフィルムの両面に塗布する工程；及び、

C. 該溶液から溶媒を蒸発させる工程。

13. 前記溶液を先ず前記キャリアフィルム的一方の面に塗布し、溶媒を蒸発させ、次に該溶液を該フィルムの他方の面に塗布し、次いで溶媒を蒸発させる、請求項12記載の方法。

14. 前記溶媒に芳香族二無水物、非シロキサン含有ジアミン、及びシロキサン含有ジアミンを溶解し、該溶液を加熱してポリアミン酸を形成し、該溶液を更に加熱してポリイミドシロキサンを形成することにより前記ポリイミドシロキサンの溶液を形成する、請求項12記載の方法。

15. 前記溶媒の沸点が約 $130\sim 210^{\circ}\text{C}$ である、請求項12記載の方法。

16. 前記溶液の固形分が約 $10\sim 30$ 重量％である、請求項12記載の方法。

17. 前記接着テープを2つの表面の間に置き、温度を約 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ とし、圧力を約 $7\times 10^3\sim 140\times 10^3\text{ kg/m}^2$ ($10\sim 200\text{ psi}$) として約 $1\sim 30$ 秒間該2つの表面を相互に押しつける最終工程を更に含む、請求項12記載の方法。

18. 前記表面が金属リードフレーム及び集積回路チップである、請求項17記載の方法。

19. 前記テープを巻き取る最終工程を更に含む、請求項12記載の方法。

20. 請求項19記載の方法により製造した巻き取りテープ。

【発明の詳細な説明】

3層ポリイミドシロキサン接着テープ

技術分野

本発明は、キャリアフィルムのいずれかの側にポリイミドシロキサン層を有する接着テープに関する。特に、本発明は、ポリイミドキャリアフィルムが2つのポリイミドシロキサン接着剤層に挟まれた3層テープに関する。

背景技術

エレクトロニクス業界においては、金属リードフレームを集積回路チップに結合する等の様々な目的で接着テープが用いられる。そのようなテープは、LOC（リード・オン・チップ）アタッチメントに有用であるが、高純度であって、優れた接着特性を有し、かつ大量生産手法に容易に適用し得ることが要求される。LOCアタッチメントの後にワイヤーボンディングを行う場合には、ポリイミドシロキサン接着剤は高いTg（通常は約150℃以上）を有するのが望ましい。接着性ポリイミドの例は、米国特許第3,740,305号及び第4,543,295号明細書中に見出される。米国特許第4,480,009号明細書も参照されたい。

ポリイミドキャリア層にポリアミン酸（polyamicacid）層として塗布した後にイミド化したポリイミドを利用したLOCテープもある。ポリアミン酸をイミド化すると水及び溶媒を発生し、膨れや接着の均一性を欠く原因となり得る。エレクトロニクス及び他の産業において使用するための良好な接着テープは、熱及び圧力を印加することが可能であってかついかなる揮発物をも発生させないものである。

発明の開示

熱及び圧力のみを用いてかつ揮発物を発生させないで、多くの異なる材料を相互に結合し得る優れた接着テープを見出した。本発明の接着テープは、2つの十分にイミド化したポリイミドシロキサン接着剤層に挟まれたキャリア層からなる。ポリイミドシロキサン接着剤層は十分にイミド化され、溶媒を含まないので、
表

面にテープを結合するために熱及び圧力を印加しても、水、溶媒又はその他の揮

発物を発生しない。

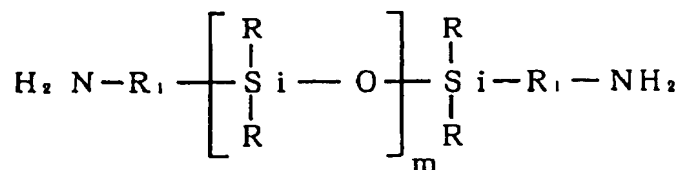
この特殊なテープを製造するためには、十分にイミド化したポリイミドシロキサン接着剤の溶媒溶液を形成する必要がある。該溶液を次にキャリア層に塗布し、溶媒を蒸発させて十分にイミド化したポリイミドシロキサンを形成する。驚くべきことに、この方法により溶液から熱及び圧力を用いずに形成した十分にイミド化したポリイミドシロキサン接着剤層は、キャリア層に非粘着性フィルムとして接着する一方、熱及び圧力を印加すると流動して他の表面に対して結合を形成し得る。

更に、本発明の製法により製造したテープがキャリア層上のポリアミン酸層をイミド化することにより作製した同一のテープに比して有利な点を有することも見出した。本発明によるテープの主たる利点は、接着剤層から溶媒を蒸発させるだけでよく、接着剤層をイミド化する必要がないことから、迅速に製造し得ることにある。

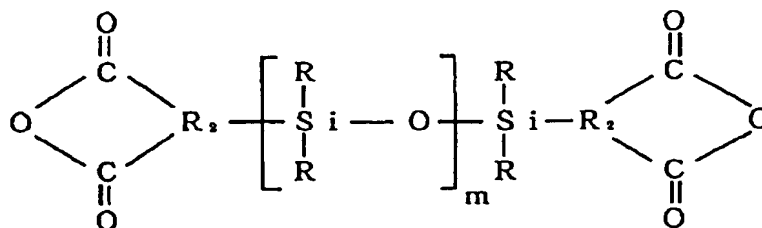
発明を実施するための最良の形態

本発明の製法及び製品に使用するポリイミドシロキサンは、十分にイミド化しているのみならず、更に熱可塑性であって溶媒に可溶でなければならない。ポリイミドシロキサンは二無水物をジアミンと反応させて形成するが、この場合において二無水物の一部又はジアミンの一部がシロキサン基を含む。即ち、二無水物、非シロキサン含有ジアミン、及びシロキサン含有ジアミンを使用するか、又は二無水物、非シロキサン含有ジアミン、及びシロキサン含有二無水物を使用することとなる。入手が容易であってかつ良好な特性を有するため、シロキサン含有ジアミンを使用するのが好ましい。

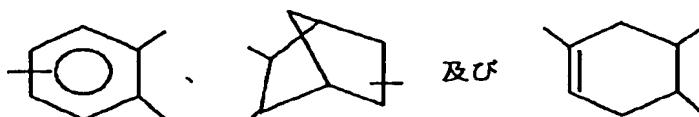
シロキサン含有化合物は芳香族又は非芳香族のいずれかであってよいが、入手が比較的容易であるため非芳香族化合物が好ましい。使用可能なシロキサンジアミンには、次式で表される化合物が含まれる。



使用可能なシロキサン二無水物には、次式で表される化合物が含まれる。



(式中、R、R₁及びR₂は、各々一価、二価、及び三価の基であって、置換又は未置換の炭素原子1~12個の脂肪族基又は置換又は未置換の炭素原子6~10個の芳香族基から各々独立に選ばれる。一価の基の例には-CH₃、-CF₃、-CH=CH₂、-(CH₂)_nCF₃、-C₆H₅、-CF₃-CHF-CF₃、及び-CH₂-CH₂-CO-O-CH₂CF₂CF₂CF₃が含まれる。二価の基の例には-(CH₂)_n-, -(CH₂)_n-, -CF₂-及び-C₆H₄-が含まれる。三価の基の例には>CH-CH₂-,



(式中、n=1~10であり、m=1~200であるが好ましくは1~12である

(シロキサンジアミンをここでは記号G_mで表す)。)が含まれる。)

ポリイミドシロキサンの形成においては任意の二無水物を使用してよいが、優れた特性を付与するため芳香族二無水物が好ましい。適切な二無水物の例には、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物; 1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物; 2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物; 2-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-5, 6-ジカルボ

キシベンズイミダゾール二無水物；2-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-5, 6-ジカルボキシベンズキサゾール二無水物；2-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-5, 6-ジカルボキシベンゾチアゾール二無水物；2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物；2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物；3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BDTA)；2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物；2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物；3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)；ビシクロ-[2, 2, 2]-オクテン-(7)-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸-2, 3, 5, 6-二無水物；チオージフタル酸二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホキシド二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルオキサジアゾール-1, 3, 4)パラフェニレン二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)2, 5-オキサジアゾール-1, 3, 4-二無水物；ビス2, 5-(3', 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル)1, 3, 4-オキサジアゾール二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物又はオキシジフタル酸二無水物 (ODPA)；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル二無水物；ビスフェノールA二無水物；ビスフェノールS二無水物；2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物又は5, 5'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビス-1, 3-イソベンゾフランジオン (6FDA)；ヒドロキノンビスエーテル二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物；シクロペンタジエニルテトラカルボン酸二無水物；シクロペンタンテトラカルボン酸二無

水物；エチレンテトラカルボン酸二無水物；ペリレン3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物 (PMDA)；テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物；及びレゾルシノール二無水物が含まれる。

二無水物は四価の酸の形又は該四価の酸の一価、二価、三価又は四価のエステ

ルとして使用し得るが、比較的反応性が高いため二無水物の形が好ましい。

好ましい二無水物は、入手が容易であって優れた特性を付与することが知られていることから、ODPA、BPDA、BTDA、6FDA、及びPMDA又はそれらの混合物である。最も好ましい二無水物は、良好な接着性及び良好な柔軟性を有するポリイミドシロキサンを提供することから、ODPAである。

最も優れた特性を付与することから、非シロキサン含有ジアミンは芳香族であるべきである。適切な芳香族ジアミンの例には、m-及びp-フェニレンジアミン；2, 4-(TDA)、2, 5-及び2, 6-ジアミノトルエン；p-及びm-キシリレンジアミン；4, 4'-ジアミノビフェニル；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル又は4, 4'-オキシジアニリン3, 4-オキシジアニリン(ODA)；4, 4'-ジアミノベンゾフェノン；3, 3'、3, 4'、又は4, 4'-ジアミノフェニルスルホン又はm, m-、m, p-又はp, p-スルホンジアニリン；4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド；3, 3'又は4, 4'-ジアミノジフェニルメタン又はm, m-又はp, p-メチレンジアニリン；3, 3'-ジメチルベンジジン；4, 4'-イソプロピリデンジアニリン；1, 4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン；1, 3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン；4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル；1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)；2, 4-ジアミン-5-クロロトルエン；2, 4-ジアミン-6-クロロトルエン；2, 2-ビス-4〔4-アミノフェノキシ〕フェニルプロパン(BAPP)；トリフルオロメチル-2, 4-ジアミノベンゼン；トリフルオロメチル-3, 5-ジアミノベンゼン；2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)-ヘキサフルオロプロパン；2, 2-ビス(4-フェノキシアニリン)イソプロピリデン；2, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジアミノベンゼン；4, 4'-ジアミノ-2, 2'-トリフルオロメチルジフェニルオキシド；3, 3'-ジアミノ-5, 5'-トリフルオロメチルジフェニルオ

キシド；4, 4'-トリフルオロメチル-2, 2'-ジアミノビフェニル；2, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジアミノベンゼン；ジアミノアントラキノン；

4, 4'-オキシビス〔2-トリフルオロメチル〕ベンゼンアミン〕(1, 2, 4-OBABTF); 4, 4'-オキシビス〔(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕; 4, 4'-チオビス〔(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕; 4, 4'-チオビス〔(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕; 4, 4'-スルホキシルビス〔(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕; 4, 4'-スルホキシルビス〔(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕; 4, 4'-ケトビス〔(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕; 4, 4'-〔(2, 2, 2-トリフルオロメチル-1-(トリフルオロメチル)-エチリデン)ビス(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕; 4, 4'-ジメチルシリルビス〔(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕が含まれる。

優れた特性を有することから、好ましい芳香族ジアミンはTDA、APB、及びBAPPである。

ポリイミドシロキサンは約1~約80重量%のシロキサン含有モノマー及び約20~約99重量%のシロキサンを含有しないモノマーから製造し得る。好ましくは、約1~約30重量%のシロキサン含有モノマー及び約70~約99重量%のシロキサンを含有しないモノマーから製造する。一般に、理論量のジアミン及び二無水物を用いて最高の分子量のポリイミドシロキサンを得るが、二無水物のジアミンに対する当量比は1:2~2:1の範囲であってよい。

ポリイミドシロキサンは一般に溶液状に調製する。ポリイミドシロキサンの溶液を形成する溶媒は、もちろん、ポリイミドシロキサンを溶解するものでなければならぬ。適切な溶媒は、製造され溶解されるポリイミドシロキサンの特定の組成に依存するが、N-メチルピロリジノン(NMP)、ジグリム(diglyme)、トリグリム(triglyme)、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジメチルアセトアミド及びこれらの溶媒の混合物が含まれる。沸点の低い溶媒は完成したテープからあまりに容易に揮発してしまい、また沸点の高い溶媒はテープから除去することが非常に困難となるため、溶媒の沸点は130~210℃であることが好ましい。該溶媒によるポリイミドシロキサン溶液の固形分は所望により何%であってもよいが、

溶液が希薄すぎることは蒸発する溶媒が多すぎることであり、またあまりに濃厚であると粘度が高くなりすぎるため、約10～約30重量%が好ましい。特に好ましいポリイミドシロキサン接着剤は、ODPA、APB及びG₉のNMP溶液から製造する。

ポリアミン酸を形成する第1の反応は室温で起き、イミド環を閉じる第2の反応は約150～約180℃で起きる。一般に、反応混合物を数時間還流してポリマーをイミド化する。溶媒に可溶な十分にイミド化した熱可塑性接着剤ポリイミドシロキサンの調製についての更に完全な記載は、米国特許第4,973,645号明細書中にあり、その内容は本明細書に含まれるものとする。

前記キャリアフィルムは、ポリイミドシロキサンが接着し得るものであればほぼ任意の有機ポリマー材料からなるものでよい。該ポリマー材料は、ポリイミドシロキサン溶液により溶解することのない程度に耐溶剤性を有していなければならない。キャリアフィルムの表面を改質して、該表面に対するポリイミドシロキサンの接着性を向上させることができる。そのような改質法にはコロナ又は様々な化学物質を用いた処理が含まれる。接着性を向上させる予備処理がなされた様々な種類のキャリアフィルムが販売されている。結合条件に容易に耐え得ることから、キャリアフィルムはT_gが150℃以上の無定形ポリマー又は融点が150℃以上の結晶性ポリマーのいずれかであることが好ましい。そのようなキャリアフィルムの例にはポリイミド、ポリイミドシロキサン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン及びポリアミド（ナイロン66等）が含まれる。キャリアフィルムについて好ましい材料はポリイミドである。キャリアフィルムの厚さは約13～約250 μ m（約1/2～約10ミル）で変化してよいが、約25～約51 μ m（約1～約2ミル）の厚さが好ましい。

本発明のテープは、ポリイミドシロキサン溶液をキャリアフィルム上に塗布し、溶液から溶媒を蒸発させることにより製造する。一般に、前記キャリアフィルムは、前記溶液をその上部表面にドクターブレードで展開する間水平に置かれる。次に溶媒を蒸発させ、該キャリアフィルムを反転させ、前記手順を繰り返す。これは手作業でも自動化工程でも行い得る。該キャリアフィルムをポリイミドシロキサン溶液に浸漬しあるいは通過させた後に拭き取り又は蒸発させる等の、

他

のテープ製造方法を使用することも考えられる。テープ上に所望の厚さの接着剤を積層させるために、該溶液を繰り返し塗布する必要がある場合がある。接着剤層の厚さはキャリアフィルムの各面上で約2.5～約130 μm (約0.1～約5ミル)であってよく、好ましい厚さは各面上で約13～約25 μm (約0.5～約1ミル)である。

テープを製造して溶媒を蒸発させた後は、接着面はもはや粘着性ではなく、テープを巻取り、使用のため保管しておくことができる。使用の際には該テープを所望の寸法に切断し、テープに対し結合すべき面を加熱し、テープに対して押しつける。一般に、温度を約200～約350℃とし、圧力を約 7×10^3 ～約 $140 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ (約10～約200psi)とする。テープは即座に結合するため、一般には必要な圧力印加時間は約1秒～約30秒に過ぎない。

該テープは多くの異なる用途に使用可能であるが、本発明のテープの主たる用途は、マイクロエレクトロニクス産業での部品の結合である。そのような用途には、集積回路チップに対する金属リードフレームの結合、リードフレームに対するチップの結合、リードフレーム相互の結合、チップキャリアに対するチップの結合及び熱拡散器 (heat-spreader) に対するチップの結合が含まれる。

以下の実施例により本発明について更に説明する。

実施例 1

頭上攪拌機、温度計、ディーン-スターク・トラップ及び凝縮器の最上部に窒素流入口を備えた三つ口の乾燥した12 l フラスコに、5 l のドライNMP及び750 ml のトルエンを加えた。このフラスコに、攪拌しながら、503.64 g (1.62モル) のODPA、次いで24 g (.096モル) のG₁及び96 g (平均分子量が841であるシロキサンジアミン.114モル) のG₉を添加した。反応物を4時間攪拌し、次に577.92 g (1.41モル) のBAPPを添加した。反応物を一晩攪拌し、次に250 ml のドライNMP及び18 g のDABCOを添加した。反応物を加熱して還流し、水を除去した。ポット温度を約155℃から約172℃まで緩やかに上昇させながら、還流を4時間続けた。この間に約120 ccの水相を除去した。その後、真空により約3

5~40%の溶媒を除去した。反応混合物を約80℃まで冷却し、水に沈殿させた。混合物を濾過し、洗浄し、脱イオン水中に再スラリー化し、再度濾過した。

次に沈殿を105℃で3日間乾燥した。

実施例 2~7

異なるモノマーを用いて実施例1を繰り返した。次の表にこれらのポリイミドシロキサン接着剤の調製についてまとめた。

ガラス転移温度 T_g は動力学的熱分析(DMTA)により測定した。 T_g は、昇温速度4℃/分、引張モード、1Hzにおいて $\tan \delta$ のピークが消失する温度とした。

実施例	二無水物 (pbw)	ジアミン(pbw)	シロキサンジアミン (pbw)	$T_g/^\circ\text{C}$
1	503.64 ODPA	577.92 BAPP	24 G ₁ + 96 G ₂ (MW=841)	208
2	490.8 ODPA	610.4 BAPP	100.28 G ₁ , (MW=1108)	227
3	71.95 ODPA	28.36 TDA	67.73 G ₂ (MW=841)	215
	+34.42 6FDA	23.65 APB	37.5 G ₂ (MW=841)	124
4	38.93 ODPA	63.91 TDA	194.93 G ₂ (MW=867)	185
5	241.16 BTDA	40.8 APB	1.0 G ₁ + 10.0 G ₂ (MW=841)	187
6	45.7 BPDA	21.64 TDA	311.21 G ₂ (MW=860)	62
7	167.15 ODPA			

実施例 8

実施例1のポリイミドシロキサンを窒素中190℃で15時間加熱して分子量を増加させ、次にNMPに溶解し、5ミクロンのカートリッジフィルターを通して溶液を濾過して、固形分が21重量%であって粘度が95ポアズである約3.5 lの溶液を得た。この溶液を約100ccのNMPで更に希釈して粘度を減少させ、次にユービレックスSGAポリイミド(ウベ製)をコートするのに用いた。このポリイミドは幅約30cm(12インチ)、厚さ約51 μm (2ミル)のロール形状で使用した。ポ

リイミドシロキサン溶液の入ったトラフ及び厚さを制御するナイフを備えた2台のロールコーターに該ポリイミドシートを通し、次に93℃に設定したゾーン1

(長さ約12m (40フィート)) 及び177℃に設定したゾーン2 (長さ約34m (110フィート)) の2台のゾーン加熱オープンに通した。該ポリイミドを毎分7.6mの速度でコートした。第1の面をコートした後、片面シートを同一条件下で再度コーターに通して、実施例1のポリイミドシロキサンをポリイミドの各面にコートした。シートの全厚さは約91 μ m (3.6ミル) であった。

実施例9

実施例2のポリイミドシロキサンをNMPに溶解し、5ミクロンのカートリッジフィルターを通して溶液を濾過して、固形分が16重量%であって粘度が9.0ポアズである約3.51の溶液を得た。このポリイミドシロキサンを実施例8と同様に使用して、実施例2のポリイミドシロキサンをポリイミドの各面にコートした。シートの全厚さは約91 μ m (3.6ミル) であった。

実施例10

実施例3のポリイミドシロキサンを200℃で19時間加熱して分子量を増加させ、次にNMPに溶解し、5ミクロンのカートリッジフィルターを通して溶液を濾過して、固形分が24重量%であって粘度が7.5ポアズである約3.51の溶液を得た。このポリイミドシロキサンを実施例8と同様に使用して、実施例3のポリイミドシロキサンをポリイミドの各面にコートした。シートの全厚さは約91 μ m (3.6ミル) であった。

実施例11

実施例4のポリイミドシロキサンをシクロヘキサノンに溶解して、固形分が25重量%であって均一であるが不透明な溶液を得た。厚さ約130 μ m (5ミル)、幅約1.3cm (約0.5インチ) のPET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムストリップを該ポリマー溶液に浸漬し、次につり下げて液を切り5日間空気乾燥させた。コートフィルムの厚さは約160 μ m (約6.3ミル) であった。

実施例12

厚さ約102 μ m (約4ミル) のナイロン6-6フィルムを実施例11と同様にコート

した。コートフィルムの厚さは約152 μ m (約6ミル) であった。

実施例13

実施例5のポリイミドシロキサンをシクロヘキサノンに溶解して、固形分が25

重量%の溶液を得た。厚さ約51 μ m (2ミル) のカプトンHストリップを該ポリマー溶液に浸漬し、液を切った。コートストリップを次に150℃のオープン中で約1時間乾燥させた。コートフィルムの厚さは約102 μ m (約4ミル) であった。

実施例14

実施例6のポリイミドシロキサンをNMPに溶解して、固形分が25重量%の溶液を得た。厚さ約51 μ m (2ミル) のポリイミドフィルム (デュボン製カプトンH) ストリップを該ポリマー溶液に浸漬し、液を切り空気乾燥させた。該ストリップを更に200℃のオープン中で約1時間乾燥させた。

実施例15

厚さ約25 μ m (1ミル) のカプトンHストリップを用いたことを除き、実施例14を繰り返した。

実施例16

実施例6のポリイミドシロキサンをジグリムに溶解して、固形分が40重量%の溶液を得た。10ミクロンのフィルターを通し、次いで1ミクロンのフィルターを通して溶液を濾過した。幅約5.9cm (約2.3インチ)、厚さ約51 μ m (2ミル) であって長さ約15cm (約6インチ) のカプトンHストリップを上記溶液に通し、空気乾燥下に数日間つり下げた。

実施例17

実施例8のコートテープからストリップ (約1cm²) を切り出し、アロイ42の金属片と、PMDA-ODAポリマーで予備コートした1枚のシリコンウェファ어의コート面との間に置いた。(予備コートは、0.17%の3-アミノプロピルトリエトキシシランの溶液を約10cm (4インチ) のシリコンウェファ어上に、5000rpmで30秒間スピンコートし、次いで15%のPMDA-4,4'-ODAポリアミン酸の75/25のNMP/キシレン溶液を3000rpmで30秒間スピンコートし、窒素雰囲気中で毎分5℃で6

0分間で350℃まで昇温して乾燥することにより行った。) 積層物を圧力を印加せず、275℃のホットプレート上に10秒間置いた。次に、約2.5kg (5.5ポンド) の圧力を10秒間印加し、積層物を取り出してHMPモデル1750ダイ剪断試験機で接着試験を行った。4個の積層物について試験を行い、平均値をとって、25kg/cm²以上の剪断接着強度を得た。

実施例18～25

実施例9～16のテープを用いて実施例17を繰り返した。次の表に結果を示す。

実施例	実施例によるテープ	ホットプレート 温度 (℃)	剪断接着 (kg/cm ²)
17	8	275	> 25
18	9	350	> 25
19	10	275	> 25
20	11	225	> 25
21	12	225	> 25
22	13	275	> 25
22A	13 (A) ¹	275	> 25
22B	13 (B) ²	275	> 25
23	14	275	> 25
24	15	275	> 25
25	16	250	> 25

¹ 実施例13と同様であるが、銅と未コートシリコンウェファーとの間に挟んだ。

² 実施例13と同様であるが、セラミックと未コートシリコンウェファーとの間に挟んだ。

これらの実施例から、様々な表面間に強固な結合を形成するのに本発明の3層フィルムを使用し得ることが示された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		International Application No. PCT/US 94/01682
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C09J183/10 C09J7/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C09J C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 284 803 (OCCIDENTAL) 5 October 1988 see page 20, line 5 - line 10; claims 1,25	1-20
Y	EP,A,0 518 060 (OCCIDENTAL) 16 December 1992 see page 5, line 40 - line 52	1-20
Y	US,A,3 740 305 (HOBACK ET AL) 19 June 1973 cited in the application see claims 1,12	1-20
A,P	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-191755 & JP,A,5 117 622 (SUMITOMO) 14 May 1993 see abstract	1-20
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed as annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 July 1994		Date of making of the international search report 15. 07. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3618 Patentlaan 2 NL - 2210 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 631 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lentz, J

Firm PCT/ISA/210 (Issued since 1 July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/US 94/01682

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4 829 131 (LEE) 9 May 1989 see column 4, line 50 - line 54; claim 1 -----	1

Form PCT/ISA/110 (continuation of annex sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Local Application No

PCT/US 94/01682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0284803	05-10-88	CA-A- 1299801	28-04-92
		JP-A- 63260924	27-10-88
		US-A- 4956437	11-09-90
		US-A- 4973645	27-11-90
		US-A- 4957993	18-09-90
EP-A-0518060	16-12-92	US-A- 5209981	11-05-93
		JP-A- 5178992	20-07-93
US-A-3740305	19-06-73	NONE	
US-A-4829131	09-05-89	CA-A- 1321442	17-08-93
		EP-A- 0328028	16-08-89
		JP-A- 2147630	06-06-90

Form PCT/ISA/119 (patent family members) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 J 7/02	J K D	6904-4 J	
179/08	J G E	9285-4 J	
183/08	J G F	7729-4 J	
H 0 1 L 23/50	Y	8509-4 E	
(71) 出願人	ロイスタチエル セルジオ アール		
	アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14228		
	アムハースト ブルーバード レーン		
	1		
(71) 出願人	ティーレル ジョン エイ		
	アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14221		
	ウィリアムスヴィル イースト バイン		
	レイク 83		
(72) 発明者	ローゼンフェルド ジェロルド シー		
	アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14228		
	アムハースト ウィローグリーン ドラ		
	イヴ 18		
(72) 発明者	ロイスタチエル セルジオ アール		
	アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14228		
	アムハースト ブルーバード レーン		
	1		
(72) 発明者	ティーレル ジョン エイ		
	アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14221		
	ウィリアムスヴィル イースト バイン		
	レイク 83		